# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-210886

(43) Date of publication of application: 31.07.2002

(51)Int.CI.

B32B 27/22 B29C 55/02 B65D 65/40 B65D 65/46 C08K 5/00 C08L101/16 // B29K 67:00 B29L 7:00 B29L 9:00

(21)Application number: 2001-011536

(22)Date of filing:

19.01.2001

(71)Applicant: TORAY IND INC

(72)Inventor: SASAMOTO FUTOSHI

OKURA MASATOSHI NIINUMADATE HIROSHI

# (54) SOFTENED BIODEGRADABLE RESIN STRETCHED FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a softened stretched film of a biodegradable resin in which a plasticizer for giving softness is retained stably in the resin in order to provide the film usable as a product, which maintains the softness even in severe conditions such as high temperatures, and which is substantially free from the changes of the appearance such as transparency and form of the film with the passage of time and by heating.

SOLUTION: In the stretched film, the film layers for controlling the scattering and leaching of the plasticizer are formed on both sides of the biodegradable resin layer containing the plasticizer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of fin

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-210886 (P2002-210886A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

						(43) <b>2</b> 31	州 日 -	平成14年7月3 	31日 (2002.7.31)
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	-	FΙ				3	ケーマコート*(参考)
B 3 2 B	27/22	ZBP		В3.	2 B	27/22		ZBP	3 E 0 8 6
B 2 9 C	55/02			B 2	9 C	55/02			4F100
B65D	65/40	BRQ		В6	5 D	65/40		BRQA	4F210
		BSF						BSFA	4J002
	65/46	BRQ				65/46		BRQ	
			審查請求	未請求	<b>を</b> 請	交項の数7	OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願2001-11536(P2001-11536)		(71)	出願人	۸ 000003	159		
				東レ株式会社			式会社	_	
(22)出願日		平成13年1月19日(2001.1.19)				東京都	中央区	日本橋室町2	丁目2番1号
						(72)発明者 笹本 太			
						滋賀県	大津市	<b>「園山1丁目1</b>	番1号 東レ株
						式会社	滋賀事	業場内	
				(72)	発明者	者 大倉	正寿		
						滋賀県	大津市	園山1丁目1	番1号 東レ株
						式会社	滋賀事	業場内	
				(74)	代理》	人 100091	384		
						弁理士	伴	俊光	
									最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 柔軟化生分解性樹脂延伸フィルム

### (57)【要約】

【課題】 製品として使用可能な柔軟化生分解性フィルムを提供するため、柔軟性を与える可塑剤が安定的に生分解性樹脂の中に留まり、高温時などの過酷な条件でも柔軟性を維持する生分解性フィルムを提供し、更に経時や加熱による透明性等の外観や形態の変化が実質的に無い柔軟化生分解性フィルムを提供する。

【解決手段】 可塑剤を含有する生分解性樹脂層の両面 に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されてい る柔軟化生分解性延伸フィルム。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑剤を含有する生分解性樹脂のフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されていることを特徴とする柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項2】 厚み $10\mu$ m換算のループスティフネスが $300\mu$ N/cm以下である請求項1の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項3】 加熱処理(130℃、30分間)を施した後のループスティフネスの変化率(ΔR)が20%以 10下である請求項1または2に記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項4】 可塑剤が生分解性である請求項1~3のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項5】 薄膜層の少なくとも片面に粘着剤を含有する請求項1~4のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項6】 生分解性樹脂がポリ乳酸系樹脂である請求項1~5のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の柔軟化 生分解性延伸フィルムよりなる包装用ラップフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明が属する技術分野】本発明は、可塑剤により柔軟化した生分解性延伸フィルムに関し、更に詳しくは、柔軟性の耐久性が良好で、安全性が高い生分解性延伸フィルム、及びそれからなる包装用ラップフィルムに関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、軟質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂が幅広くフィルム素材として用いられている。しかしながら、かかる樹脂は生分解性を有さず、自然環境に廃棄された際、環境に悪影響を及ぼすことが指摘されている。又、特にこれらの樹脂フィルムの中で軟質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素を含有する素材は土中埋没や焼却におけるダイオキシン類の発生の疑いがあり、問題となっている。

【0003】かかる状況を鑑み生分解性樹脂の検討が進み、多くの生分解性ポリマーが開発されているが、中には従来樹脂に比較し、柔軟性が不足し、特に包装用途や農業資材用途に展開しようとすると問題が生じている樹脂が存在する。特に、生分解性樹脂の代表例であるポリ乳酸ではかかる問題が顕著であり、例えば、特開2000-185381号公報にはポリ乳酸を主体としたラップフィルムが開示されているが、かかるフィルムは硬くラップフィルムとして使用するには取り扱いがしにくく製品価値が低いものしか得られないのが実状である。

【0004】一方、このような生分解性樹脂の柔軟化の方法として、例えば特許第3096011号や特開2000-72961号公報に記載されているように、生分解性樹脂に比較的分子量が低い柔軟剤(可塑剤)を添加して柔軟性を改良する方法が広く知られている。しかしながら、通常の柔軟剤を添加して柔軟化した場合、添加直後は柔軟性を発現するものの、時間が経つと、柔軟剤が析出し柔軟化効果が著しく低下したり、柔軟剤を加えたフィルムの透明性が低下したりする問題があった。更には、かかるフィルムを高温下で使用すると、著しい透明性の低下や可塑剤の飛散・滲出、フィルムの硬化等の問題があり、実質的に製品化出来るものは無いのが現状である。

## [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、製品として使用可能な柔軟化生分解性フィルムを提供することであるが、そのための課題の一つは柔軟性を与える可塑剤が安定的に生分解性樹脂の中に留まり、高温時などの過酷な条件でも柔軟性を維持する生分解性フィルムを提供することにある。更にもう一つの課題は、経時や加熱による透明性等の外観や形態の変化が実質的に無い柔軟化生分解性フィルムを提供することにある。

## [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の問題を解決するために鋭意検討した結果、可塑剤を含有する生分解性樹脂からなるフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を形成すること、加えてかかるフィルムを少なくとも一軸に延伸して分子配向、結晶性を高めておくことにより、柔軟性の耐久性が高く、経時や加熱後も外観、形態の変化が少なく、包装材料等の製品として使用できる柔軟化生分解性フィルムを提供できることを見出した。

【0007】すなわち、本発明に係る柔軟化生分解性樹脂延伸フィルムは、可塑剤を含有する生分解性樹脂のフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されていることを特徴とするものからなる。

# [0008]

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明に係るフィルムは、柔軟化のため可塑剤を含有した生分解性樹脂よりなり、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層がフィルムの両面に形成されている必要がある。かかる薄膜層が存在しないと、柔軟性の耐久性が不十分である。特に60℃以上の高温あるいは熱水・油などに晒された際の可塑剤の飛散・滲出を抑制するためにはかかる薄膜層は必須である。一般に可塑剤の飛散・滲出を抑制するためにベース樹脂と可塑剤の親和性を高める方法が検討されているが、高温下においても可塑剤の飛散・滲出を抑制 することはどうしても困難である。

【0009】かかる薄膜層としては、可塑剤の飛散・滲出が抑制されるものであれば特に限定はなく、例えばアクリル樹脂を主たる構成成分とする層、ビニル系樹脂を主たる構成成分とする層、エポキシ系樹脂を主たる構成成分とする層、アミド系樹脂を主たる構成成分とする層などが例示出来る。特にこれらの中で効果が高いアクリル系樹脂、ビニル系樹脂が好ましい。また、包装用ラップフィルムとして用いる場合は、微粘着性をもったものが好ましく用いられる。

【0010】アクリル樹脂としてはその構成成分として 各種モノマーを使用しうる。例えばアルキルアクリレー ト、アルキルメタクリレート(アルキル基としては炭素 数1~25のアルキル基)を基本骨格とし、更に各種の 架橋性官能基を有するモノマーを共重合したものが使用 し得る。このような官能基としてはカルボキシル基、メ チロール基、酸無水物基、スルホン酸基、アミド基、メ チロール化されたアミド基、アミノ基、水酸基、エポキ シ基等を例示することが出来る。上記官能基を有するモ ノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン 酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ビニルスルホ ン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド、メタクリ ルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メチロール メタクリルアミド、ジエチルアミノエチルビニルエーテ ル、2-アミノエチルビニルエーテル、3-アミノプロ ピルビニルエーテル、2-アミノブチルビニルエーテ ル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、β-ヒドロ キシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタク リレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、 ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリシジ ルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどを挙げ ることができる。更に上記以外の化合物、例えばアクリ ロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ブチルビ ニルエーテル、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ビニルピ ロリドン、ビニル基を有するアルコキシシランなどを共 重合しても良い。もちろん上記モノマーのエステルも使 用することが出来る。

【0011】又、かかる薄膜層の厚みは目的を達成するために十分な厚みであればよいが、生分解性を低下させないため  $1\mu$  m以下が好ましく、更に好ましくは  $0.5\mu$  m以下である。特に本発明においては、薄膜層に用いる物質の種類と膜厚みを調整し、加熱処理(130 C、30分)を施した後のループスティフネスの変化率(40 R)が 20 %以下となるように柔軟性の耐久性を高めることが良い。 40 R が 20 %を越えると、高温に晒されるような用途、例えば電子レンジでの加熱に適用するようなラップフィルムなどの用途で柔軟性の耐久性が不十分となることがある。

【0012】更に本発明のフィルムは、少なくとも一方向に延伸をされている必要がある。結晶化や配向が進んでいない、いわゆる未延伸フィルムや押出シートでは、

経時的に柔軟性が低下したり、加熱時に大きく進行する結晶化のため、可塑剤が飛散・滲出したり外観や形態が変化する等の問題が生じる。かかる問題を解決するためにはフィルムは少なくとも一方向に延伸されている必要があり、二方向(二軸)に延伸され、熱固定されていると更に好ましい。

【0013】本発明で使用する生分解性樹脂としてはポ リヒドロキシカルボン酸系ポリマー、ポリブチレンサク シネート及びその共重合体、ポリカプロラクトン系等の 脂肪族ポリエステル系、ポリブチレンテレフタレート共 重合体、ポリエチレンテレフタレート共重合体等の芳香 族ポリエステル共重合体系、セルロースアセテート系な ど、溶融成形可能な生分解性樹脂であるが、可塑剤を多 量に添加し柔軟性を高める観点からポリヒドロキシカル ボン酸系ポリマーが好ましい。ポリヒドロキシカルボン 酸系ポリマーとは、L-乳酸、D-乳酸、グリコール 酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒ ドロキシ吉草酸、4ーヒドロキシ吉草酸、6ーヒドロキ シカプトン酸等の重合体及びこれらの共重合体が挙げら れるが、ポリ乳酸系樹脂が好ましく、特に乳酸ホモポリ マー(ポリ乳酸)であることが好ましい。なお、ポリ乳 酸系樹脂とは乳酸ホモポリマー及び乳酸モノマーが70 重量%以上含まれる共重合ポリエステルを示す。

【0014】本発明で使用する可塑剤としては、生分解性樹脂に添加することによりガラス転移温度の低下や剛性の低下を導くものであればよく、例えばエーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、グリコール酸誘導体、クエン酸誘導体、アジピン酸誘導体、エポキシ系可塑剤などが例示される。かかる可塑剤の中でも、フィルム全体の生分解性をキープする観点から生分解性可塑剤であることが好ましい。かかる生分解性の可塑剤としてはトリアセチン、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル、アセチルクエン酸トリブチル、エポキシ化大豆油、アジピン酸1,3ブチレングリコール酸ポリエステル等が挙げられる。食品包装用フィルムとしての使用を考えた場合は、さらにポリオレフィン等食品衛生協議会のポジティブリスト(JHPA-PL)記載あるいはFDAの認可などがなされていることが好ましい。

【0015】可塑剤の添加量は生分解性樹脂の柔軟化効果が発揮できる量であればよいが、特にフィルムの厚み 10 $\mu$ m換算のループスティフネスが300 $\mu$ N/cm以下となるように可塑剤の種類や添加量を調整すると良い。厚み10 $\mu$ m換算のループスティフネスが300 $\mu$ N/cmを越えると、柔軟化効果が不十分であり、包装用フィルム等の用途で使用する際に使い勝手が悪い。可塑剤の好ましい添加量は可塑剤の種類や用いる生分解性樹脂の種類により異なるが、特に5~50重量%が好ましい。5%重量未満では可塑化効果にバラツキが生じることが多く、50重量%を越えると表面へのブリードア ウト(析出)による工程トラブルなどの問題が起こるこ

20

とがある。かかる観点から可塑剤の含有量は5~30重 量%であることがより好ましい。

【0016】更に本発明の柔軟化生分解性延伸フィルム の薄膜層の少なくとも片面に粘着剤を含有せしめること によっても得られたフィルムに適度の粘着性が付与で き、包装用フィルムとして好適に使用できる。粘着剤と しては、適度な粘着性を付与する物資であればよいが、 例えば脂肪酸エステル類、脂肪族炭化水素樹脂、テルペ ン系樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹 脂、ロジン系樹脂等が挙げられる。脂肪酸エステル類と しては、例えばグリセリン、ソルビトール、ペンタエリ スリトール、プロピレングリコール、ポリエチレングリ コール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコール とオリイン酸、リノール酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸 とのエステル化合物で、具体的には、モノグリセリンオ レエート、ポリグリセリンオレエート、ジグリセリンス テアレート、グリセリンジリシノレート、グリセリンア セチルリシノレート、プロピレングリコールオレエー ト、プロピレングリコールラウレート、ペンタエリスリ トールオレエート、ポリエチレングリコールオレエー ト、ソルビタンオレエート、ソルビタンラウレート、ポ リエチレングリコールソルビタンラウレート、ショ糖モ ノステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステ ル、ショ糖オレイン酸エステル、ショ糖ラウリン酸エス テル、ショ糖ベヘニン酸エステル、ショ糖エルカ酸エス テル等の一種あるいは一種以上の混合物が挙げられる。

【0017】かかる粘着剤の添加量は粘着剤を含有する 薄膜層に対し0. 5~15重量%であることが好まし い。又、使用する粘着剤が生分解性であることが好まし く、かかる観点からテルペン樹脂、ロジン樹脂、脂肪酸 エステル類、脂肪族炭化水素樹脂等が好ましい。

【0018】本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの厚 みは特に限定されないが、 $1 \sim 150 \mu m$ 、特に好まし くは $5\sim100\mu$ m、更に好ましくは $5\sim20\mu$ mであ る。

【0019】本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムは、 その生分解性、柔軟性、耐熱性、柔軟性の耐久性等を生 かして種々の用途に使用できるが、その中でも特に包装 用ラップフィルムに用いるとその機能を十分に発揮で き、好ましい。

【0020】次に本発明の柔軟化生分解性延伸フィルム の製造方法について説明する。本発明の柔軟化生分解性 延伸フィルムは、インフレーション法、逐次二軸延伸 法、同時二軸延伸法などの既存の延伸フィルムの製造法 により得ることが出来る。インフレーション法の場合は 予め、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を積層して 押し出すか、延伸後のフィルムにオフラインで上記薄膜 層を形成する。逐次二軸延伸法や同時二軸延伸法での本 発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの製造においては、 まず上述の可塑剤を生分解性樹脂に所定量含有させ、公 50 測定方法)オーブン中で130℃、30分間熱処理後の

知の方法でスリット状の口金よりシート状に溶融押し出 し、キャスティングドラムに密着させて冷却固化せしめ て未延伸フィルムを得る。生分解性樹脂に可塑剤を添加 する方法は、予め樹脂に可塑剤を混入しておいてもよい が、二軸の押出機を使用して押出機中で溶融した樹脂に 可塑剤を計量しつつ添加する方法が好ましい。かかる方 法で得た未延伸フィルムを連続して少なくとも一方向に 延伸し、しかる後にその両面に可塑剤の飛散・滲出を抑 制する薄膜層を形成させるか、未延伸フィルムの両面に 薄膜層を形成せしめた後に延伸を行う。かかる薄膜層の 形成方法は薄膜層とする樹脂の押出積層やコーティン グ、ディッピング等種々の公知の方法で実施できる。可 塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層の形成は、延伸前後 の製膜工程中のインラインで行ってもよいし、一旦延伸 フィルムを得た後にオフラインで行ってもよいが、製造 コストの観点からインラインが好ましい。特にこれらの 中で、逐次延伸法で製膜中にインラインで薄膜層を形成 せしめることがフレキシビリティが高く、安定性が良好 であり好ましい。

【0021】すなわち未延伸フィルムを少なくとも一方 向に延伸した後、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層 を形成する。薄膜層の形成は、上述の通り薄膜層とする 樹脂の押出積層やコーティング等種々の公知の方法で実 施できるが、特に縦延伸後かかる薄膜層を形成する樹脂 の水溶液、エマルジョンを塗布によって積層するインラ インコーティング法がコストも安く工業的に好適であ る。更に、縦延伸後にかかる薄膜層をインラインコーテ ィングで積層した後、横方向に延伸し、熱処理すること で、薄膜層の基材との密着性や薄膜層の強靱性を高める ので好ましい。

[0022]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明す る。特に代表的な生分解性樹脂であるポリ乳酸を例にと って説明するが、もちろん本発明はこれに限定されな ひる

【0023】(ループスティフネスの測定方法)フィル ムの厚さ10μm換算のループスティフネス(曲げ強さ 指数)M:サンプルは測定方向に長さ15cm、幅1c mに切り出し、東洋精機製作所株式会社製ループスティ フネステスタを用いて曲げ応力M 1 (μ N)を測定し 40 た。ループ長は50mm、押しつぶし距離は5mmとし た。曲げ応力の測定値M1 (N)、サンプル厚さ t ( $\mu$ m)から、下記の式を用いて厚さ10μm換算のループ スティフネスM (μN/cm) を求めた。  $M = M 1 \times (1 0 / t)^{3} / (1. 0)$ 

測定は長手方向及び幅方向それぞれにつきサンプリング 位置の異なるサンプル10個を用いて測定し、それらの 平均値を求めた。

【0024】(ループスティフネスの変化率(AR)の

7

サンプルのループスティフネスをR130、熱処理前のサンプルのループスティフネスをR25とし、下式により  $\Delta$  Rを求める。

 $\Delta R = [(R130 - R25) / R25] * 100 (%)$ 

【0025】(生分解性の評価) ASTM D5338 -92に準拠し、フィルムを汚泥中に入れて温度を58 ℃に設定し生分解性を評価した。生分解度は下式により 求めた。

生分解度= (BOD-B) / TOD×100

BOD: (汚泥+試験物質) 系における生物化学酸素要 10 求量(mg)

B :汚泥ブランク系の生物化学酸素要求量(mg)

TOD:被験物質が完全に酸化された場合に必要とされる理論的酸素要求量(mg)

【0026】(生分解性樹脂) L-ポリ乳酸:重量平均分子量約20万のL-ポリ乳酸(融点170  $^{\circ}$ ) に平均粒径 $1.0\mu$  mの炭酸カルシウム0.5重量%を添加した原料を用いた。原料は120  $^{\circ}$ で5時間、真空乾燥機で乾燥し、水分を十分に除去して使用した。

【0027】 (可塑剤)

可塑剤A:トリアセチン

可塑剤 B:ポリエチレングリコールジベンゾエート(分子量800)

【0028】(水分散塗料組成)

アクリル系樹脂:メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸(45/50/5重量%)の乳化重合で得られた平均粒子径0.05μmのアクリル樹脂エ\*

\*マルジョンを固形分重量比率3%となるように水で希釈して作成した。

【0029】実施例1~8

Lーポリ乳酸を二軸押出機で200℃で溶融しつつ、可塑剤として表1に示した化合物を表1に示した添加量となるように計量しつつ供給し可塑剤添加を行い、ポリマー流を形成し、Tダイ口金温度200℃でフィルム状に押し出し、25℃に冷却したドラム上にキャストして未延伸フィルムを作成した。連続して50℃の加熱ロール間で長手方向に3倍延伸して、しかる後にグラビアコート方式で片面ずつ水分散塗料を二軸延伸後の薄膜層及が各々の面で表1のとおりの厚みとなるように塗布した。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持してテンター内に導き、60℃の予熱工程で水を一部乾燥させた後、60℃の温度で加熱しつつ横方向に5.0倍延伸し、140℃で熱処理を施し、フィルム厚み10 $\mu$ m の柔軟化ポリ乳酸延伸フィルムを得た。得られた柔軟化ポリ乳酸延伸フィルムの特性値を表1に示す。

【0030】比較例1~3

20 アクリル系樹脂による薄膜層の形成を行わない以外は実施例2、4と同様の方法で柔軟化ポリ乳酸フィルムを得た(比較例1,2)。得られたポリ乳酸フィルムの特性値を表2に示す。又、可塑剤を添加せず、薄膜層も形成しないポリ乳酸フィルムを実施例1と同様の方法で得た。特性値を表2に併せて示す(比較例3)。

[0031]

【表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例?	実施例 8
ポリマー	L-ポリ乳酸	レーポリ乳酸	1.一ポリ乳酸	Lーポリ乳酸	レーポリ乳酸	レーポリ乳酸	レーポリ乳酸	レーポリ乳酸
可塑剂	A	A	Α	A	В	В	В	B
添加量(重量%)	5	1 0	2 0	2 5	1 0	2 0	3 0	3 0
薄膜層樹脂	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系
海膜層厚み(μπ)	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0.6
フィルム厚み (μm)	10	1 0	1 0	10	1 0	1 0	1 0	10
ループスティフネス (μ N / c m)	290	250	170	150	280	210	160	170
包装材としての硬さ	0	0	0	0	0	0	<b>©</b>	0
ΔR (%)	· 2	4	6	7	2 5	1 9	3 7	1 2
加熱後の硬さ	0	0	0	0	Δ~Ο	0	0	0
加熱後の ループスティフネス	295	260	180	160	350	250	220	190

[0032]

【表2】

10

	比較例1	比較例 2	比較例3
ポリマー	レーポリ乳酸	Lーポリ乳酸	Lーポリ乳酸
可塑剤	A	Α	なし
添加量(重量%)	1 0	2 5	0
薄膜層樹脂	なし	なし	なし
薄膜層厚み(μm)	0	0	0
フィルム厚み(μm)	1 0	1 0	1 0
ループスティフネス (μN/cm)	230	140	450
包装材としての硬さ	0	0	×
ΔR (%)	100	220	_
加熱後の硬さ	×	×	×
加熱後の ループスティフネス	460	450	-

20

40

【0033】実施例 $1\sim8$ と比較例3の対比より明らかなとおり、ポリ乳酸に可塑剤を添加することでフィルムは柔軟化し包装材としての硬さが改善される。加熱前、加熱後のループスティフネスの値から、ループスティフネスが $300\mu$  N/cm以下が特に良好であることが分かる。この効果は可塑剤の添加量増加とともに高くなる。可塑剤AとBは、どちらも効果を示すが、可塑剤により添加効果が若干異なる。

【0034】又、実施例 $1\sim8$ よりアクリル系樹脂によるコーティング薄膜層を設けることにより、加熱後の $\Delta$ Rが小さくキープでき、柔軟性の耐久性を高められることが分かる。一方で同じ薄膜層の厚みでも可塑剤が変わると加熱時の飛散・滲出の抑制効果は異なり  $\Delta$ Rが異なることが分かる。 $\Delta$ Rが20%を越えると、依然効果はあるものの、その抑制効果が若干物足りなくなる(実施例5、7)。かかる抑制効果は薄膜層の厚みを増すことにより高められることが実施例7, 8の対比によりわかる。一方でかかる薄膜層を設けない場合、加熱により可塑剤が飛散・滲出し、柔軟性がキープできず、使用に耐えない(実施例2と比較例1及び実施例4と比較例2の対比)。

【0035】(生分解性の評価)一方、実施例4,7,8及び比較例3の生分解性を評価した結果を示す。全てのサンプルとも基本的に生分解性を示すが、実施例4と比較例3はほとんど完全に生分解(生分解度は実施例4が88%が比較例3が93%)したのに対し、実施例7、8では生分解度がそれぞれ60%、55%であり、可塑剤と推定される残さが若干残留するのが観察された。又、実施例7に比べアクリル系樹脂の薄膜層が厚い実施例8では、生分解速度の若干の低下が観測された。

## 【0036】比較例4

Lーポリ乳酸を二軸押出機で200℃で溶融しつつ、可塑剤として可塑剤A(トリアセチン)を用い添加量25重量%となるように計量しつつ供給し可塑剤添加を行い、ポリマー流を形成し、Tダイロ金温度200℃でフィルム状に押し出し、25℃に冷却したドラム上にキャストして厚さ90μmの未延伸フィルムを作成した。この未延伸フィルムは延伸を行うことなく、オフラインで実施例1と同様の水分散塗料を用い、両面に厚み0.25加ソの薄膜層を形成した。

【0037】得られたフィルムは、製膜直後は柔らかいものであったが、50℃のオーブン中で10日間保管するとフィルムが白く濁り、著しく外観が悪化した。又、この未延伸フィルムを130℃で30分間加熱すると、フィルムの外観が白く変化するとともに、平面性が悪化しかつ、柔軟性が大きく低下した。この時の $\Delta$ Rは135%であった。

## 【0038】実施例9

実施例 4 で薄膜層の片面に塗布する水分散塗料に粘着剤としてジグリセリンステアレートを固形分で 3 重量 %添加し、他は実施例 4 と同じ条件で延伸フィルムを得た。得られたフィルムは柔軟性と適度な粘着性を有し、ラップフィルムとして使いやすいものであった。

# [0039]

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、柔軟性が長期に渡りキープでき、しかも高温下等の過酷な条件でも柔軟性の耐久性が良好な生分解性延伸フィルムを提供できる。かかるフィルムは農業資材用や包装用に広く用いられ、ゴミの削減に寄与できる。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. '	識別記号	F I	テーマコード(参考)
CO8K 5/00		CO8K 5/00	
CO8L 101/16		CO8L 101/16	
// B29K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B29L 7:00		B 2 9 L 7:00	
9:00		9:00	

(72)発明者 新沼館 浩

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

F ターム(参考) 3E086 AD13 BA04 BA15 BA40 BB59 BB90 CA01 CA15

4F100 AK25B AK25C AK41A BA03 BAO6 BA10B BA10C CAO4A

EJ37 GB15 JCOOA 4F210 AA24 AB07 AB19 AG01 AG03 QC06 QD08 QG01 QG11 QG15 QG18

4J002 AA001 AB021 CD162 CF031 CF061 CF071 CF181 CF191 EH046 FD022 FD026 GA01 GG02